

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060014 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00, C08K 3/22, C08F 2/44, C08L 33/00, A61K 7/00, 7/48, 7/50

(74) 代理人: 古谷 聡, 外(FURUYA.Satoshi et al.): 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00272

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 15 日 (15.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-5702 2002 年 1 月 15 日 (15.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]: 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 14 番 10 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 靖 (SASAKI, Yasushi) [JP/JP]: 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(54) Title: RESIN PARTICLES

(54) 発明の名称: 樹脂粒子

(57) Abstract: The invention provides resin particles which are excellent in storage stability and feelings in use and can be effectively adsorbed and retained on the skin, hair, fibers or the like to exhibit effectively the effects resulting from metal oxide fines, for example, UV-screening, antimicrobial, and deodorant effects: a process for producing the resin particles: and cosmetics containing the same. The invention relates to resin particles containing a metal oxide and having a ΔT (%) value of 20 or above as defined by the following formula: resin particles made of a crosslinked hydrophilic synthetic polymer and containing a metal oxide: a process for producing the resin particles: and cosmetics containing the same: ΔT (%) = transmittance(%) (550nm) - transmittance(%) (350nm) wherein each transmittance is determined by using an aqueous dispersion obtained by dispersing the resin particles in water at such an amount as to give a metal oxide concentration of 0.01 % by mass.

[続葉有]

WO 03/060014 A1



(57) 要約:

本発明は、保存安定性が良好で、使用感も良く、皮膚、毛髪及び繊維等に効果的に吸着残留し、微粒子金属酸化物の持っているUV防御能、抗菌能、消臭能等を効果的に発現する樹脂粒子、その製造法及びそれを含有する化粧料の提供する。本発明は、金属酸化物を含有した樹脂粒子であって、下記式で表される ΔT (%) が20以上である樹脂粒子、金属酸化物を含有した、親水性合成高分子架橋体からなる樹脂粒子、その製造法、及びそれを含有する化粧料である。

$$\Delta T (\%) = \text{透過率} (\%) (550 \text{ nm}) - \text{透過率} (\%) (350 \text{ nm})$$

(式中、透過率は、金属酸化物濃度が0.01質量%となるように前記樹脂粒子を水に分散させた水分散液で測定した値である。)

明細書

樹脂粒子

技術分野

本発明は、化粧品、繊維処理剤等に有用な、UV防御能、抗菌能、消臭能等を有する金属酸化物を含有する樹脂粒子、その製造法及びそれを含有する化粧品に関する。

従来技術

UV防御能を有する金属酸化物は微粒子化（数nm～数十nm）することで透明性とUV防御能の両立をはかっている。しかし、微粒子化すると粒子間の凝集力が強く働き微粒子状態で安定に存在できず、分散状態を保持できる技術が必要とされた。この課題を克服すべく、金属酸化物の表面をシリコン物質や脂肪酸塩等で疎水化処理を行ったり、または日本特許3205249号公報（JP-A9-208437）では、金属酸化物を、分散剤を用い疎水性モノマーに微分散したのち、その疎水性モノマーが溶解しない水中で懸濁重合等を行い、金属酸化物を内包した疎水性微粒子を得ている。しかし、このような粒子を配合した化粧品では皮膚等への定着性が低く、衣服や皮膚同士の物理的な刺激等により簡単に脱落し目的とする機能を十分に発揮できない。

また、洗浄料等のリンスオフ系に金属酸化物内包粒子を配合した場合は、一般的に行われている金属酸化物を疎水性球状粒子に内包した場合は、皮膚残留性が

極めて低いために目的の性能を得ることは不可能であった。

さらに、金属酸化物は、酸性物質により金属イオンが溶解するために一般的に化粧品で使用されているポリカルボン酸系増粘剤での増粘系を達成しにくいという問題がある。前記の疎水性粒子は、金属酸化物を完全に被覆することは非常に困難であり、金属酸化物を、酸性増粘剤から保護した満足のいく増粘系は得られない。そのため、粒子を酸洗浄等の煩雑な操作を行い使用して用いることが多い。

本発明の開示

本発明の課題は、保存安定性が良好で、使用感も良く、皮膚、毛髪及び繊維等に効果的に吸着残留し、微粒子金属酸化物の持っているUV防御能、抗菌能、消臭能等を効果的に発現する、金属酸化物含有樹脂粒子、その製造法及びそれを含有する化粧料を提供することである。

本発明は、金属酸化物を含有した樹脂粒子であって、下記式で表される $\Delta T(\%)$ が20以上である樹脂粒子を提供する。

$$\Delta T(\%) = \text{透過率}(\%) (550\text{ nm}) - \text{透過率}(\%) (350\text{ nm})$$

(式中、透過率は金属酸化物濃度が0.01質量%となるように前記樹脂粒子を水に分散させた水分散液で測定した値である。)

また、本発明は、金属酸化物を含有した、親水性合成高分子架橋体からなる樹脂粒子を提供する。

更に本発明は、上記樹脂粒子の製造法、並びに上記樹脂粒子を含有する化粧料を提供する。

本発明は金属酸化物と樹脂を含有する樹脂粒子であって、上記式で表される ΔT (%) が 20 以上である。金属酸化物は樹脂に内包されていることが好ましい。樹脂は親水性であることが好ましい。また樹脂は親水性合成高分子架橋体であってもよい。また上記樹脂粒子と他の化粧品成分を含む化粧品である。あるいは上記樹脂粒子の化粧品用途である。

発明の詳細な説明

〔樹脂粒子〕

本発明の樹脂粒子は、金属酸化物濃度が 0.01 質量%となるように水に分散させた水分散液の ΔT (%) が 20 以上、好ましくは 30 以上である。 ΔT (%) を 20 以上とすることにより、可視光領域の透明性と UV 領域の遮蔽性を同時に達成することが可能となる。 ΔT (%) が 20 未満では、可視光領域の透明性と UV 領域の遮蔽性を同時に達成することは困難であり、十分な UV 遮蔽能を得ようとすると不透明となり、白く見える原因となる。

本発明の樹脂粒子の平均粒径は、金属酸化物の含有し易さ及び製造し易さの観点から、0.1 ~ 100 μm が好ましく、特に 0.3 μm ~ 40 μm が好ましい。尚、樹脂粒子の平均粒径は、樹脂粒子のヘキサン分散液を室温 (20℃) で粒径分布測定装置 (LS-230、ベックマンコールター社製) を用いて測定した重量平均粒径である。

本発明の樹脂粒子の形状は、特に限定されないが、球状体が皮膚上の感触が良好であることから好ましい。

本発明の樹脂粒子は、水溶液中で膨潤性を有することが好ましく、樹脂粒子の

水分散液（イオン交換水 pH 約 6）粘度が $10 \text{ m} \cdot \text{Pa} / \text{s}$ 以上となる、水分散液中の樹脂粒子濃度が 10 質量% 以下であることが好ましく、5 質量% 以下がさらに好ましく、1 質量% 以下が特に好ましい。また、0.01 質量% 以上であることが好ましく、0.1 質量% 以上であることがさらに好ましい。ここで、粘度は、 $10 \text{ m} \cdot \text{Pa} / \text{s}$ 以上となる粘度であればよく、 $10 \text{ m} \cdot \text{Pa} / \text{s}$ であってもよい。樹脂粒子が、膨潤性を有するために、本発明の樹脂粒子を含む水溶性化粧料は、特に他の増粘剤を用いることなく使用することもできる。

粘度の測定は、B 型粘度計で、25℃の条件下、測定範囲内になる各種ローターを用い、6 rpm / 1 分で測定したものである。

[親水性合成高分子架橋体]

本発明において、親水性合成高分子架橋体とは、高分子の少なくとも一部が、モノマーを重合して得られる重合体を含むものである。

また、親水性は、有機概念図－基礎と応用－（甲田善生著、三共出版株式会社、昭和 59 年 5 月 10 日発行）において、高分子の合成部を形成する基となるモノマーの無機性（I）と有機性（O）の $[I / O]$ 値は、2 種類以上のモノマーを用いる場合も平均値として、好ましくは 0.70 以上であり、更に好ましくは 1.00 以上、特に好ましくは 1.30 以上である（但し、小数点 3 位を四捨五入した。また、軽金属塩（ナトリウム塩等）の無機性を 500、アンモニウム塩の無機性を 400 とする。）。

さらに、架橋体とは、（a）重合時の自己架橋、（b）架橋性モノマーとの重合、（c）ポリマー同士の架橋反応、（d）放射線の照射等の方法により架橋した共有結合性架橋、（e）金属イオン等を介したイオン結合性架橋、（f）水

素結合を介した架橋、(g)部分的な結晶構造に由来した架橋、(h)ヘリックス構造に由来した架橋等、何れであっても良い。これらの中では、後述する架橋性モノマーとの共重合により得られる架橋体が好ましい。

また、親水性合成高分子架橋体は、金属酸化物の安定性からノニオン性、両性又はカチオン性であることが好ましく、カチオン性であることが更に好ましい。カチオン性とは、親水性合成高分子架橋体全体が、カチオン性であればよく、アニオン性基を有するモノマー（以下、アニオン性基含有モノマーという）及びカチオン性基を有するモノマー（以下、カチオン性基含有モノマーという）の混合重合物であっても、カチオン性基含有モノマーの全カチオン当量が、アニオン性基含有モノマーの全アニオン当量より、大であればよい。

[金属酸化物]

本発明に用いられる金属酸化物は、化粧品用途に使用できるものなら限定されないが、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。樹脂粒子中に含有される金属酸化物の平均粒径は、結晶化度やUV防御能の低下を防止し、膨潤した樹脂からの脱落を防止する観点から、 $0.005\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、透明性を極端に低下させない観点から、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

尚、樹脂粒子中に含有される金属酸化物の平均粒径は、金属酸化物の水分散液を室温（ 20°C ）で粒径分布測定装置（マイクロトラック粒度分析計UPA250、日機装（株）製）で測定した重量平均粒径である。

樹脂粒子中の金属酸化物の含有量は、金属酸化物を含有した樹脂粒子を化粧品

に、配合設計上適度に配合しても十分に金属酸化物の性能を発揮させる観点から、1質量%以上が好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。また、モノマーに分散する段階で、多量の水を添加して希釈する必要がなく、膨潤時の金属酸化物の脱落を防止する観点から、90質量%以下が好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。

〔樹脂粒子の製法〕

本発明の樹脂粒子の製造法は、分散剤存在下、金属酸化物を、水及び／又はモノマー溶液中に分散させる工程1、並びに工程1で得られた分散液及び重合開始剤存在下、モノマー（工程1で得られた分散液、重合開始剤、及びモノマーの混合液を、以下単にモノマー混合液という）を、非水系溶媒中、逆相懸濁又は乳化重合を行う工程2を含む。

工程1において、金属酸化物の分散は、分散剤存在下、水及び／又はモノマー溶液中、ボールミル、超音波分散機、サンドミルまたはホモジナイザー等、分散系に十分なエネルギーを与えられるもので分散を行う。水及び／又はモノマー溶液中に、重合開始剤が存在していてもよい。分散時間としては、一般的には、3分～2時間程度が好ましいが、分散状態と分散方法の兼ね合いで適切な時間を選べば良い。得られた分散液は、金属酸化物の平均粒径が0.005～1 μ mであることが好ましく、0.01～0.3 μ mがさらに好ましい。

工程1で用いられる分散剤は、工程2で、モノマーを重合する際に、金属酸化物の粒子が、非水系溶媒に移行することなく、モノマー混合液中に存在するようにさせ、樹脂粒子中に取り込まれるのを助けるものである。このような分散剤は、水溶性であることが好ましく、重合に影響を与えないものなら特に限定されない。

ここで水溶性とは、25℃の水に対して、1質量%以上の溶解性をもつ化合物を指す。この溶解性は1質量%の分散剤水溶液を光路長10mmの石英セルに入れ、25℃で測定した時の、500nmの透過率が80%以上であることによって確認できる。

分散剤の具体例としては、グリセリン、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオキシエチレンアルキルテール硫酸塩等の界面活性剤；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等のノニオン系ポリマー；ポリアクリル酸塩の部分中和物、カルボキシメチルセルロースナトリウム等のアニオン系ポリマー；カチオン化セルロース、カチオン化デンプン等のカチオン系ポリマー等が挙げられる。

分散剤の使用量は、金属酸化物の表面を十分に覆い、十分な分散状態を得る観点から、金属酸化物に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。また、分散剤を無駄にせず、重合時の安定性に悪影響を与えない観点から、50質量%以下が好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

工程2においては、非水系溶媒中、工程1で得られた分散液、及び重合開始剤存在下、モノマーを、逆相懸濁又は乳化重合を行う。モノマー及び重合開始剤は、あらかじめ工程1で得られた分散液中に存在していてもよいし、重合開始剤、モノマーを、工程2で添加してもよい。重合はラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合が好ましい。

モノマー混合液と非水系溶媒を混合した後、攪拌しながら、重合を開始させる。

重合温度は、10～90℃程度とするのが好ましく、反応時間は、1～10時間程度が好ましい。重合終了後、溶媒除去、ろ過等により、樹脂粒子を非水系溶媒から分離し、乾燥させることで金属酸化物を含有した、樹脂粒子を得ることが出来る。

ここで用いられる非水系溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、水添トリイソブチレン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素、アイソパー等の鉱油、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等のシリコーン系溶剤を用いることができる。

非水系溶媒の使用量は、全モノマー1質量部に対して、1～20質量部が好ましく、1～10質量部が更に好ましい。

また、モノマー混合液を非水系溶媒中、安定化させるために、重合分散剤として、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、シュガーエステル（三菱化成（株）製、商品名）等の界面活性剤、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノ変性シリコーン等のポリマーを加えることも好ましい。

重合分散剤の使用量は、全モノマー100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、1～10質量部が更に好ましい。

重合開始剤としては、水溶性、非水溶性どちらでも使用することが可能である

が、モノマー混合液への溶解性から水溶性の開始剤が好ましい。そのような重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩等のアゾ系開始剤、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の過酸化物、および過硫酸塩と第3級アミン、亜硫酸塩と酸素、過硫酸塩と重亜硫酸塩等の組み合わせによるレドックス系開始剤等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、全モノマーに対して、0.01~5モル%が好ましく、0.01~3モル%が更に好ましい。

[モノマー]

本発明の重合に使用されるモノマーは、重合して得られる親水性合成高分子架橋体が、水に対して膨潤性を示すようなモノマーを使用することが好ましく、特に限定されないが、水100gに対する溶解度が100g以上の親水性モノマーを使用するのが好ましい。本発明の重合に使用されるモノマーは、(イ)アミノ基、アンモニウム基、ピリジル基、イミノ基等のカチオン性基含有モノマー、(ロ)ヒドロキシ基、アミド基、エステル基等の親水性ノニオン性基を有するモノマー(以下、親水性ノニオン性基含有モノマーという)からなる群から選ばれる1種類以上のモノマーを含むことが好ましく、カチオン性基含有モノマーから選ばれる1種類以上を含むことが、皮膚、毛髪及び繊維等に積極的に吸着/残留させるためには、さらに好ましい。アンモニウム基は、ポリマーを合成後、例えばジアルキルアミノ基等を、酸で中和した酸中和物、又は4級化剤で4級化した4級アンモニウム塩であってもよい。これらの官能基はポリマー主鎖又は側鎖どちらに

あっても良い。また本発明の重合には、(ハ) 架橋性モノマーを用いることが好ましい。また、上記 (イ) ~ (ハ) 以外の他のモノマー (ニ) も用いることができる。

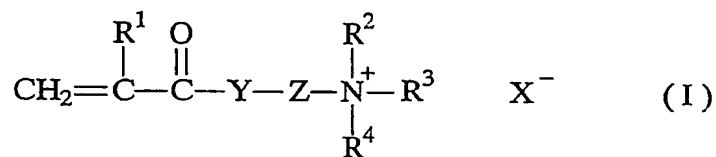
以下各モノマーについて説明するが、(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルとは、それぞれアクリレート及び／又はメタクリレート、メタクリル及び／又はアクリルのことを示す。

(イ) カチオン性基含有モノマー

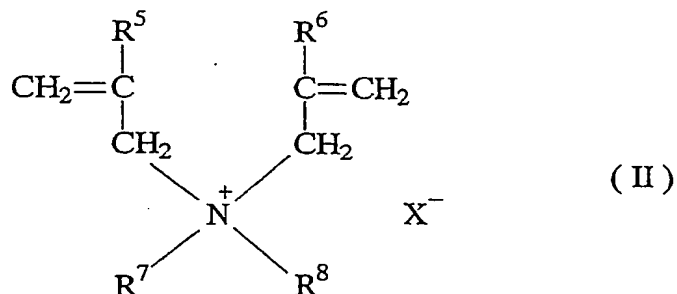
本発明に使用されるカチオン性基含有モノマーは、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジプロピルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジイソブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジテールブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジプロピルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジイソプロピルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジブチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジイソブチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジテールブチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等のジアルキル (好ましくは、総炭素数 2 ~ 22 の) アミノ基を有する (メタ) アクリル酸エステル又は (メタ) アクリルアミド類；ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類；4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；N-ビニルイミダゾール等のN-ビニル複素環化合物類；アミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等

のビニルエーテル類等のアミノ基を有するモノマーの酸中和物あるいは４級アンモニウム塩；ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド等のジアリル型４級アンモニウム塩等が挙げられる。

これらのカチオン性基含有モノマーとして好ましいものは、一般式（I）又は（II）で表されるカチオン性基含有ビニルモノマーから選ばれる少なくとも１種である。



[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数１～４のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示し、 Y は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 基を示し、 Z は炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 X^- は酸の共役塩基、ハロゲン原子又は炭素数１～４のアルキルサルフェート基を示す。]



[式中、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって水素原子又はメチル基を示し、 R^7 及び R^8

は同一又は異なって水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、X⁻は前記の意味を示す。]

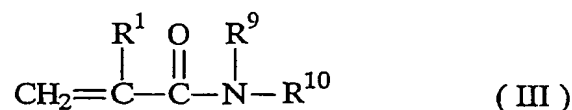
上記一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、上記で例示したジアルキルアミノ基を有する (メタ) アクリル酸エステル又は (メタ) アクリルアミド類を酸で中和した酸中和物あるいは 4 級化剤で 4 級化した 4 級アンモニウム塩が挙げられ、上記一般式 (II) で表される化合物の具体例としては、上記で例示したジアリル型 4 級アンモニウム塩が挙げられる。

上記の酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、スルファミン酸、トルエンスルホン酸、乳酸、ピロリドン-2-カルボン酸、コハク酸等が挙げられ、上記 4 級アンモニウム塩を得るための好ましい 4 級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。

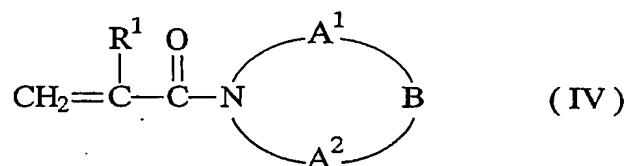
上記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物の中でより好ましいものとしては、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドを前記の 4 級化剤で 4 級化した 4 級アンモニウム塩、あるいはジメチルジアリルアンモニウムクロライドが挙げられる。ここで酸中和物モノマーは、系の pH 等により中和した酸の解離が起こり、ポリマー構造が変化するため、粘度の安定性が低いという欠点を有する。この点からも 4 級アンモニウム塩型モノマーがより好ましい。

(ロ) 親水性ノニオン性基含有モノマー

本発明で使用する親水性ノニオン性基含有モノマーは、一般式 (III) 又は (IV) で表される親水性ノニオン性基含有ビニルモノマーが好ましい。



[式中、 R^1 は前記の意味を示し、 R^9 及び R^{10} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。]



[式中、 R^1 は前記の意味を示し、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって、式 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n は2～6の整数を示す) で表される基を示し、 B は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ 基を示す。]

一般式 (III) で表される親水性ノニオン性基含有ビニルモノマーとしては、(メタ) アクリルアミド、 N -メチル (メタ) アクリルアミド、 N,N -ジメチル (メタ) アクリルアミド、 N,N -ジエチル (メタ) アクリルアミド、 N - n -プロピル (メタ) アクリルアミド、 N -イソプロピル (メタ) アクリルアミド、 N -ヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、 N - t -ブチル (メタ) アクリル

アミド、N-イソブチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。一般式 (IV) で表される親水性ノニオン性基含有ビニルモノマーとしては、N-（メタ）アクリルホルリン等が挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではなく、またこれらの親水性ノニオン性基含有ビニルモノマーは、単独または2種以上を混合して用いることができる。

これらの親水性ノニオン性基含有ビニルモノマーの中では、N，N-ジ置換アクリルアミドを用いた場合に使用感的に特に好ましく、更にはN，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミドが、エタノール水溶液やアニオン活性剤水溶液をも増粘安定化できるため、応用範囲は広く好ましい。

他の親水性ノニオン性基含有モノマーとして、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（炭素数1～8）基を有する（メタ）アクリル酸エステル；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（エチレングリコールの重合度1～30）等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

（ハ）架橋性モノマー

本発明で使用される架橋性モノマーは、少なくとも2個の重合性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーであり、重合性不飽和基として、ビニル基、（メタ）アクリロイル基及びアリル基からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の基を、好ましく挙げられる。そのようなモノマーは、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メ

タ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート等の多価アルコールの (メタ) アクリル酸エステル化合物; N-メチルアリルアクリルアミド、N-ビニルアクリルアミド、N, N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド、ビスアクリルアミド酢酸等のアクリルアミド化合物; ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルエチレン尿素等のジビニル化合物; ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、トリアリルアンモニウム塩、ペンタエリスリトールのアリルエーテル化体、分子中に少なくとも2個のアリルエーテル単位を有するスクローゼのアリルエーテル化体等のポリアリル化合物; ビニル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル (メタ) アクリレート等の不飽和アルコールの (メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

これらの架橋性モノマーの中では、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルが好ましい。

本発明に使用しうる架橋性モノマーの量は、樹脂粒子の溶解を防止し、金属酸化物の樹脂粒子からの脱落を防止する観点から、モノマー全質量に対して、0.

0.02質量%以上が好ましく、0.01質量%以上が更に好ましい。また、水膨潤性がなく固い粒子となって、変形等による皮膚、毛髪及び繊維等への吸着性を著しく低下させることを防止する観点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

(二) 他のモノマー

本発明に用いられる他のモノマーとしては、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレート、キシリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ（メタ）アクリレート、2-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；2-アクリルアミド

ー 2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレート、マレイン酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、ビニルホスホン酸、(メタ)アクリロイロキシアルキルリン酸等のアニオン性基含有モノマー；N-(3-スルホプロピル)-N-アクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルアミドプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-カルボキシメチル)-N-メタクリロイルアミドプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-カルボキシメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン等のベタイン類が挙げられ、混合モノマーの親水性や得られる高分子の水膨潤性を阻害しない程度に任意に用いることができる。

上記の中で、親水性合成高分子架橋体が、上記一般式 (I) 又は (II) で表されるカチオン性基含有ビニルモノマーの少なくとも 1 種と、上記一般式 (III) 又は (IV) で表されるノニオン性基含有ビニルモノマーの少なくとも 1 種と、少なくとも 2 個の重合性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーの少なくとも 1 種とを必須構成モノマーとし、ラジカル重合することにより得られるものが、更に好ましい。

[化粧品]

本発明の化粧品は、本発明に係わる樹脂粒子を、好ましくは 0.1～50 質量%、更に好ましくは 0.5～30 質量%、特に好ましくは 1～20 質量%含有する。

本発明の化粧品は、通常の方法に従って製造でき、例えばヘアシャンプー、ヘ

アリンス、ヘアトリートメント、ヘアコンディショナー、ヘアパック、ヘアローション等の毛髪化粧料；洗顔料、全身洗浄料、皮膚用ローション、ファンデーション、スキンミルク、スキนครリーム、乳液等の皮膚化粧料等とすることができる。好ましい剤形としては、洗顔料、全身洗浄料、ヘアシャンプー、ヘアアリンス等のリンソフ剤、ヘアローション、皮膚用ローション、スキンミルク、スキนครリーム等のリーブオン剤である。

本発明の化粧料には、前記の成分の他、通常化粧料に用いられる成分、例えば、界面活性剤、起泡性向上剤、ポリオール類、低級アルコール、油分、増粘剤、シリコーン類、保湿剤、湿潤剤、感触向上剤、消炎剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、殺菌剤、抗菌剤、粉体、香料、色素、着色顔料、スクラブ剤、パール化剤、温感剤、薬効成分、pH調整剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

界面活性剤のうち、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアミドカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアミドスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルイセチオン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アシル化アミノ酸塩、N-アシル-N-メチルタウリン塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、

アルキルグルコシド、アルキルサッカライド系界面活性剂等、両性界面活性剤としては、カルボベタイン系、アミドベタイン系、スルホベタイン系、ホスホベタイン系、イミダゾリウムベタイン系界面活性剤が挙げられる。塩としては、アルカリ金属塩、アルカノールアミン塩等が挙げられる。界面活性剤は、洗顔料、全身洗淨料、ヘアシャンプー等の洗淨剤には、全組成中、1～20質量%配合することが好ましい。

増粘剤としては、例えばキサンタンガム、カルボキシビニルポリマー、カチオン化セルロース、ヒアルロン酸ナトリウム、アルギン酸キチン、キトサン、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、イオターカラギーナン、ラムダーカラギーナン、プルラン、キクラゲ、ガティガム、トレハロース、寒天等が挙げられる。本発明の化粧料は、前述した測定法により、リンスオフ剤では、 $300 \sim 3,000 \text{ m} \cdot \text{Pa} / \text{s}$ 、リーブオン剤では、 $30 \sim 30,000 \text{ m} \cdot \text{Pa} / \text{s}$ の粘度（25℃）を有することが好ましい。

油分としては、例えば固体状若しくは液体状パラフィン、ワセリン、クリスタルオイル、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類；ユーカリ油、硬化パーム油、ココヤシ油、ハッカ油、月見草油、ミツロウ、ツバキ油、アーモンド油、カカオ油、ヒマシ油、ゴマ油、マカデミアナッツ油、ヒマワリ油、ピーナッツ油、アボガド油、牛脂、豚脂、馬脂、卵黄脂、オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、水添ラノリン、ホホバ油；グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、パルミチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル等が挙げられる。

シリコーン類としては、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンの他、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のメチルポリシクロシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、さらには、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、オキサゾリン変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン等を挙げることができる。

pH調整剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、尿素、 ϵ -アミノカプロン酸、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸等の有機酸類、グリシンベタイン、リジンベタイン等のベタイン類等が挙げられる。本発明の化粧料は、pH 3～10が好ましい。

また、本発明の化粧料には、汎用の紫外線吸収剤を加えてもよい。かかる紫外線吸収剤としては、オクチルメトキシシンナメート、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、パラアミノ安息香酸類、ベンゾイルメタン類等が挙げられる。これらの市販品としては、オクチルメトキシシンナメートとしてパーソールMCX（ジボダン社製）；ベンゾフェノン誘導体のうち、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンとしてユビナール M-40（BASF社製）、ベンゾフェノンスルホン酸としてユビナール MS-40（BASF社製）、ベンゾフェノンスルホン酸ナトリウムとしてユビナール MS-40のナトリウム塩；パラアミノ安息香酸類のうち、パラジメチルアミノ安息香酸としてエスカロール507（D

a n D y k 社製)、オクチルトリアゾンとしてユビナール T-150 (B A S F 社製) ; ベンゾイルメタン類としては、ブチルメトキシジベンゾイルメタンとしてパーソール1789 (ジボダン社製) 等を使用することができる。これらの紫外線吸収剤は、全組成中に0.2~10質量%配合するのが好ましい。

金属酸化物を内包した疎水性粒子は、洗浄系で、皮膚残留性が低く、極めて低いUV防御能しか得られない。しかし、本発明の樹脂粒子を含有する洗浄料等のリンスオフ系の化粧料では、界面活性剤のイオン性と反対イオンの親水性合成高分子架橋体を用いた場合に、すすぎ時に活性剤濃度が減少するため粒子表面の電荷不足等により分散状態が不安定化し、金属酸化物を含んだ親水性合成高分子架橋体を、皮膚上に効率よく残留させることが可能となる。

また、本発明の樹脂粒子を含有するローション等のリーブオン系の化粧料では、塗り広げるときに膨潤した親水性合成高分子架橋体が変形し、内包した金属酸化物が肌上に均一に広がるために少ない使用量で効率的に肌を被覆することが可能であり、しかも塗り広げた時の感触を損ねることもない。

本発明の樹脂粒子を含有する化粧料は、皮膚、毛髪および繊維等への高い吸着性を有し、化粧料中の配合安定性も高く、微粒子金属酸化物の持っているUV防御能、抗菌能、消臭能を効果的に発現することができる。

実施例

実施例1

酸化亜鉛(堺化学(製)、FINE X-75)20g、イオン交換水80g、カチオン化セルロース(M-80、花王(製))0.2gをビーズミルにて2時間分散処理を行い、平均粒径0.6 μ mの酸化亜鉛分散液を得た。この分散液に

ジメチルアクリルアミド（I/O値：1.37）40 g、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミドの塩化メチル付加物（MAPTAC：日東化学工業（株）製、I/O値：3.17）20 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（NK-9G：新中村化学（株）製、I/O値：1.56）0.02 g、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.15 gを混合溶解し、酸化亜鉛モノマー分散液を調製した。別に、シュガーエステル（三菱化学フーズ（製）、S-570）3 gをn-ヘキサン500 gに溶解分散した溶液を調製し、先に調製した酸化亜鉛モノマー分散液を加え、ホモミキサーで5分間の分散処理（10000回転）を行い、酸化亜鉛モノマー分散滴が10 μ m以下になっているのを光学顕微鏡で確認した。次に、この分散体を窒素導入管、攪拌翼、温度計、冷却管付き2 Lの反応装置に移し、昇温して50～55℃で1時間反応した後、脱水管を装着し、昇温して脱水率90%まで脱水させた。冷却後、吸引ろ過して粉体を回収し、50℃の減圧乾燥機で乾燥して白色の樹脂粒子（I/O値：1.97）を得た。

実施例 2

酸化亜鉛（堺化学（製）、FINEX-75）20 g、イオン交換水80 g、ポリビニルピロリドン（平均分子量15万）1 g、ジメチルアクリルアミド（I/O値：1.37）40 g、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミドの塩化メチル付加物（MAPTAC：日東化学工業（株）製、I/O値：3.17）20 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（NK-9G：新中村化学（株）製、I/O値：1.56）0.05 gをビーズミルで2時間分散処理を行い、平均粒径0.4 μ mの酸化亜鉛分散液を得た。さらに分散液に、2,2'-アゾビ

ス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩 0.15 g を混合溶解しモノマー分散液を調製した。別に、シュガーエステル（三菱化学フーズ（製）、S-570）3 g をn-ヘキサン 500 g に溶解分散した溶液を調製し、先に調製した酸化亜鉛モノマー分散液を加え、ホモミキサーで5分間の分散処理（10000回転）を行い、酸化亜鉛モノマー分散滴が10 μ m以下になっているのを光学顕微鏡で確認した。次に、この分散体を窒素導入管、攪拌翼、温度計、冷却管付き、2 L の反応装置に移し、昇温して50～55℃で1時間反応した後、脱水管を装着し、昇温して脱水率90%まで脱水させた。冷却後、吸引ろ過して粉体を回収し、50℃の減圧乾燥機で乾燥して白色の樹脂粒子（I/O値：1.97）を得た。

実施例 3

酸化亜鉛（堺化学（製）、FINEX-75）30 g、イオン交換水80 g、ポリアクリル酸ソーダ（平均分子量8000、中和度95%）3 g をビーズミルにて2時間分散処理を行い、平均粒径0.1 μ mの酸化亜鉛分散液を得た。この分散液にジメチルアクリルアミド（I/O値：1.37）20 g、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸ジエチル硫酸塩（I/O値：2.12）の80%水溶液（MRCユニテック（株）製）50 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（NK-14G：新中村化学（株）製、I/O値：1.67）0.02 g、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.15 g を混合分散し、酸化亜鉛モノマー分散液を調製した。別に、アミノ変性シリコーン（信越化学工業（株）製：KF861）3 g をn-ヘキサン 500 g に溶解分散した溶液を調製し、先に調製した酸化亜鉛モノマー分散液を加え、ホモミキサーで5分間の分散処理（10000回転）を行い、酸化亜鉛モノマー分散滴が10 μ m以

下になっているのを光学顕微鏡で確認した。次に、この分散体を窒素導入管、攪拌翼、温度計、冷却管付き、2 Lの反応装置に移し、昇温して50～55℃で1時間反応した後、脱水管を装着し、昇温して脱水率90%まで脱水させた。冷却後、吸引ろ過して粉体を回収し、50℃の減圧乾燥機で乾燥して白色の樹脂粒子（I/O値：1.87）を得た。

比較例 1

実施例 1 において、酸化亜鉛を分散させるときに使用した分散剤（カチオン化セルロース）を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、白色の樹脂粒子を得た。

比較例 2

実施例 1 において、架橋剤（ポリエチレングリコールジメタクリレート）を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、白色の樹脂粒子を得た。

比較例 3

酸化亜鉛（堺化学（製）、FINEX-50LP）20 g、シリコンオイル（信越化学工業（株）製、KF96A-1000cs）1 g、ラウリルメタクリレート（I/O値：0.28）50 g、エチレングリコールジメタクリレート（I/O値：0.97）10 gの混合物をビーズミルにて2時間分散処理を行い、平均粒径0.3 μmの酸化亜鉛分散液を得た。この分散液に過酸化ラウロイル1.2 gを混合溶解し、酸化亜鉛モノマー分散液を調製した。別に、ポリビニルアルコール（日本合成（株）、GH-17）1 g、をイオン交換水500 gに溶解分散した溶液を調製し、先に調製した酸化亜鉛モノマー分散液を加え、ホモミキサーで5分間の分散処理（10000回転）を行い、酸化亜鉛モノマー分散滴が1

0 μm 以下になっているのを光学顕微鏡で確認した。次に、この分散体を窒素導入管、攪拌翼、温度計、冷却管付き、2 Lの反応装置に移し、昇温して70℃で12時間反応した。冷却後、吸引ろ過して粉体を回収し、50℃の減圧乾燥機で乾燥して白色の樹脂粒子（I/O値：0.39）を得た。

実施例1～3及び比較例1～3で得られた樹脂粒子中の酸化亜鉛の平均粒径、樹脂粒子の平均粒径、 ΔT （%）及び水分散液粘度を下記方法で測定した。結果を表1に示す。

<樹脂粒子中の酸化亜鉛の平均粒径>

酸化亜鉛の水分散液を室温（20℃）で粒径分布測定装置（マイクロトラック粒度分析計UPA250、日機装（株）製）で測定して得た重量平均粒径を、酸化亜鉛の平均粒径とした。

<樹脂粒子の平均粒径>

酸化亜鉛内包樹脂粒子のヘキサン分散液を室温（20℃）で粒径分布測定装置（LS-230、ベックマンコールター社製）で測定して得た重量平均粒径を、樹脂粒子の平均粒径とした。

< ΔT （%）>

酸化亜鉛内包樹脂粒子を、酸化亜鉛0.01質量%になるようにイオン交換水で希釈分散後に厚さ10mmの石英セルに入れて、分光光度計（日立U-4000型）にて、20℃で透過率（%）を測定し、波長550nmの透過率（%）から350nmの透過率（%）を引いた値を ΔT （%）とした。

<水分散液粘度>

表1に示す樹脂粒子濃度の水分散液の粘度を、B型粘度計で、25℃の条件下、

測定範囲内になる各種ローターを用い、6 r p m / 1 分で測定した。

表 1

	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
酸化亜鉛の平均粒径 (μm)	0.6	0.4	0.1	3.5	0.6	0.3
樹脂粒子の平均粒径 (μm)	4.9	5.2	5.8	5.9	6.5	5.3
$\Delta T(\%)$	35	52	70	8	16	5
樹脂粒子水分分散液粘度 ($\text{m}\cdot\text{Pa}/\text{s}$ /測定濃度)	1800/1 質量%	2400/1 質量%	700/1 質量%	2800/1 質量%	160/1 質量%	4/10 質量%

処方例 1 及び比較処方例 1 ～ 2

表 2 に示す組成の O/W 型乳液を常法により製造し、得られた乳液の保存安定性及び使用感について、下記方法で評価した。結果を表 2 に示す。

<保存安定性>

ガラス製容器に、乳液を室温（20℃）で 1 カ月密閉保存したときの安定状態を、下記の 2 段階で判定した。

○：沈降分離なし

×：沈降分離あり

<使用感>

乳液の使用感を、専門パネラー 1 人によって判断し、下記基準で評価した。

○：良好

△：やや良好

表 2

			処方例	比較処方例	
			1	1	2
乳 液 組 成 (質 量 %)	油 相	ステアリン酸	3	3	3
		ポリオキシエチレン(10モル)モノオレート	2	2	2
		流動パラフィン	10	10	10
		ワセリン	3	3	3
		ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	2	2	2
		パラメキシ桂皮酸オクチル	2	2	2
		比較例3の樹脂粒子			5
	水 相	実施例3の樹脂粒子	5		
		比較例1の樹脂粒子		5	
		ペムレンTR-1(goodrich社製)			0.1
		炭酸ナトリウム			0.01
		ポリエチレングリコール400	3	3	3
		防 腐 剤	微量	微量	微量
		香 料	微量	微量	微量
		精 製 水	バランス	バランス	バランス
	合 計		100	100	100
評 価 結 果	保 存 安 定 性		○	×	×
	使 用 感		○	△	○

処方例 2 ～ 4 及び比較処方例 3

表 3 に示す組成の皮膚洗浄料を常法により製造し、得られた洗浄料の保存安定性及び使用感について、下記方法で評価した。結果を表 3 に示す。

<保存安定性>

ガラス製容器に、皮膚洗浄料を室温（20℃）で1カ月密閉保存したときの安定状態を、下記の2段階で判定した。

○：沈降分離なし

×：沈降分離あり

<使用感>

専門パネラー1人によって、皮膚洗浄料で洗浄後の肌感触について以下の評価基準で評価した。

5点：非常にすべすべする

4点：すべすべする

3点：ふつう

2点：つっぱる

1点：非常につっぱる

表 3

		処方例			比較処方例
		2	3	4	3
皮膚洗剤組成 (質量%)	モノアルキル(平均炭素数:12)リン酸カリウム	12			12
	脂肪酸(平均炭素数:12)カリウム		15		
	ポリオキシエチレン(平均EO付加モル数3)アルキル(平均炭素数:12)エーテル硫酸ナトリウム			15	
	アルキル(平均炭素数:12)グルコシド	6			6
	モノ脂肪酸(平均炭素数:12)グリセリル	2			2
	アルキル(平均炭素数:12)ヒドロキシスルホベタイン		5		
	脂肪酸(平均炭素数:12)アミドプロピルベタイン			5	
	実施例1の樹脂粒子	1			
	実施例3の樹脂粒子		1	1	
	比較例1の樹脂粒子				1
	パール化剤	4	4	4	4
	pH調整剤、香料、防腐剤	適量	適量	適量	適量
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス
	合 計	100	100	100	100
評価結果	保 存 安 定 性	○	○	○	×
	使 用 感 (洗浄後の肌感触)	4	4~5	4~5	2~3

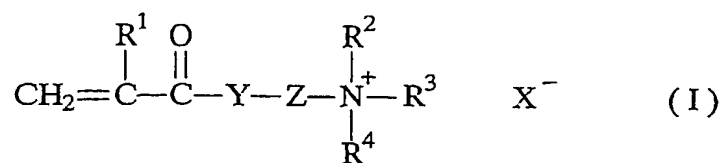
請求の範囲

1. 金属酸化物を含有した樹脂粒子であって、下記式で表される ΔT (%) が 20 以上である樹脂粒子。

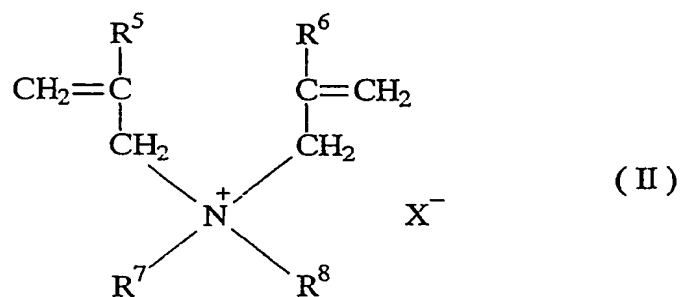
$$\Delta T (\%) = \text{透過率} (\%) (550 \text{ nm}) - \text{透過率} (\%) (350 \text{ nm})$$

(式中、透過率は、金属酸化物濃度が 0.01 質量%となるように前記樹脂粒子を水に分散させた水分散液で測定した値である。)

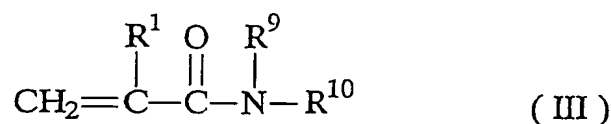
2. 金属酸化物を含有した、親水性合成高分子架橋体からなる樹脂粒子。
3. 金属酸化物の平均粒径が、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 記載の樹脂粒子。
4. 樹脂粒子の水分散液粘度が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上となる、水分散液中の樹脂粒子濃度が 10 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載の樹脂粒子。
5. 金属酸化物が、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化セリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の樹脂粒子。
6. 親水性合成高分子架橋体が、カチオン性である請求項 2 記載の樹脂粒子。
7. 親水性合成高分子架橋体が、一般式 (I) 又は (II) で表されるカチオン性基含有ビニルモノマーの少なくとも 1 種と、一般式 (III) 又は (IV) で表される親水性ノニオン性基含有ビニルモノマーの少なくとも 1 種と、少なくとも 2 個の重合性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーの少なくとも 1 種とを必須構成モノマーとし、ラジカル重合することにより得られるものである請求項 2 記載の樹脂粒子。



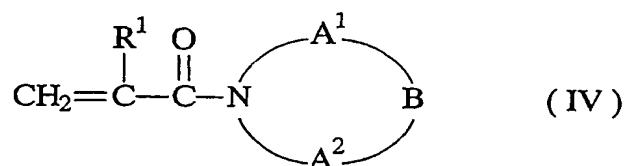
[式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 Y は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 基を示し、 Z は炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、 X^- は酸の共役塩基、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキルサルフェート基を示す。]



[式中、 R^5 及び R^6 は同一又は異なって水素原子又はメチル基を示し、 R^7 及び R^8 は同一又は異なって水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 X^- は前記の意味を示す。]



[式中、 R^1 は前記の意味を示し、 R^9 及び R^{10} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。]



[式中、 R^1 は前記の意味を示し、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって、式 $-(\text{CH}_2)_n$ （ n は2～6の整数を示す）で表される基を示し、 B は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ 基を示す。]

8. 請求項1又は2記載の樹脂粒子を含有する化粧料。
9. 分散剤存在下、金属酸化物を、水及び／又はモノマー溶液中に分散させる工程1、並びに工程1で得られた分散液及び重合開始剤存在下、モノマーを、非水系溶媒中、逆相懸濁又は乳化重合を行う工程2を含む、請求項1又は2記載の樹脂粒子の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K3/22, C08F2/44, C08L33/00, A61K7/00,
A61K7/48, A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08F2/44, A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/07675 A1 (COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG), 14 March, 1996 (14.03.96), Claims; examples & JP 10-505118 A Claims; examples & EP 779899 A1 & US 5900146 A	1-6, 9
X	JP 9-296080 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 November, 1997 (18.11.97), Claims; Par. No. [0019]; examples (Family: none)	1-6, 9
X	JP 2001-200005 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claims; Par. No. [0035]; examples & US 6414052 B1	1-6, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2003 (21.04.03)

Date of mailing of the international search report
06 May, 2003 (06.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-3517 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K3/22, C08F2/44, C08L33/00,
A61K7/00, A61K7/48, A61K7/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08F2/44,
A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 96/07675 A1 (COMMONWEALTH SC I & IND RES ORG) 1996. 03. 14, 特許請求の範囲、実施例 & JP 10-505118 A, 特許請求の範囲、実施例 & EP 779899 A1 & US 5900146 A	1-6, 9
X	JP 9-296080 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 997. 11. 18, 特許請求の範囲、第【0019】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-6, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 03

国際調査報告の発送日

06.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

(印)

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-200005 A (富士ゼロックス株式会社) 2 001.07.24, 特許請求の範囲、第【0035】段落、実施例 & US 6414052 B1	1-6, 9
A	J P 2002-3517 A (積水化成品工業株式会社) 200 2.01.09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9